

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1081539A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108989.1

[43]公开日 1994年2月2日

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

H01M 6/18

[22]申请日 93.7.22

[30]优先权

[32]92.7.22 [33]US[31]07/918,509

[32]93.4.19 [33]US[31]08/049,212

[71]申请人 瓦伦斯技术有限公司

地址 美国加利福尼亚

[72]发明人 M·N·哥洛温 R·D·莫尔顿  
D·R·莎克尔 B·普拉德汉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 吴大建

H01M 6/16 H01M 10/40

H01M 10/26

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 提高固体二次电解池累积容量的组合  
物和方法

[57]摘要

本发明涉及含有溶剂,特别是包括有机碳酸酯和  
三甘醇二醚的混合溶剂的固体电解质以及由这种固体  
电解质制备的电解池。所说的电解质还含有无机离  
子盐,优选碱金属盐,最优选为 LiPF<sub>6</sub>。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

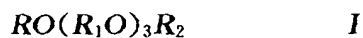
---

1. 固体单相含溶剂电解质,其中包括:

固体聚合物基质;

无机离子盐以及

溶剂,所说的溶剂包括约 10:1 到 1:2 重量比的有机碳酸酯和通式 I 所示的三甘醇二醚:



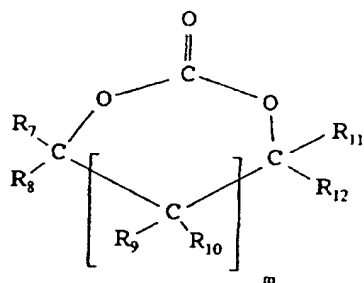
其中  $R$  和  $R_2$  独立地选自  $C_1 \sim C_6$  烷基、苯基、 $C_7 \sim C_{12}$  烷基和具有 1~3 个取代基的苯基,所说的取代基选自  $C_1 \sim C_4$  烷基、 $C_1 \sim C_4$  烷氧基、氯和溴,

$R_1$  为  $-(CR_3R_4CR_5R_6)-$ , 其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢和  $C_1 \sim C_4$  烷基。

2. 如权利要求 1 所述的电解质,其中  $R$  和  $R_2$  为  $-CH_3$ ,  $R_1$  为  $-(CH_2CH_2)-$ 。

3. 如权利要求 2 所述的电解质,其中的有机碳酸酯选自脂环族碳酸酯和脂族碳酸酯。

4. 如权利要求 3 所述的电解质,其中的脂环族碳酸酯由下式表示:



其中  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  独立地选自氢和  $C_1 \sim C_2$  烷基, 并且  $m$  为等于 0 或 1 的整数。

5. 如权利要求 4 所述的电解质, 其中  $m$  为零,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_{11}$  为氢,  $R_{12}$  也为氢。

6. 如权利要求 5 所述的电解质, 其中  $R_{12}$  为  $-CH_2CH_3$ 。

7. 如权利要求 5 所述的电解质, 其中  $R_{12}$  为甲基。

8. 如权利要求 3 所述的电解质, 其中的脂族碳酸酯由下式表示:



其中  $R_{13}$  和  $R_{14}$  的每一个独立地选自  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $R_{15}$  为  $C_2 \sim C_4$  亚烷基;  $n$  为 1~2 的整数;  $p$  为 1~4 的整数。

9. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中有机碳酸酯对式 I 的三甘醇二醚的重量比为约 9:1 到约 1:1。

10. 如权利要求 9 所述的电解质, 其中有机碳酸酯对式 I 的三甘醇二醚的重量比为约 4:1 到 2:1。

11. 如权利要求 9 所述的电解质, 其中有机碳酸酯对式 I 三甘醇二醚的重量比为约 4 : 1 到约 1 : 1。

12. 固体二次电解电池, 其中包括:

含有相容阳极材料的阳极;

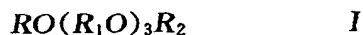
含有相容阴极材料的阴极; 以及

它们之间的固体单相含溶剂电解质, 该电解质包括:

固体聚合物基质;

无机离子盐; 和

溶剂, 该溶剂包括约 10 : 1 到 1 : 2 重量比的有机碳酸酯和由式 I 表示的三甘醇二醚:



其中  $R$  和  $R_2$  独立地选自  $C_1 \sim C_6$  烷基、苯基、 $C_7 \sim 1C_{12}$  烷基和具有 1~3 个取代基的苯基, 所说的取代基选自  $C_1 \sim C_4$  烷基、 $C_1 \sim C_4$  烷氧基、氯和溴; 和

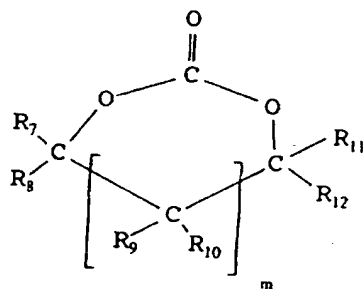
$R_1$  为  $-(\text{CR}_3\text{R}_4\text{CR}_5\text{R}_6)-$ , 其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢和  $C_1 \sim C_4$  烷基。

13. 如权利要求 12 所述的电解电池, 其中  $R$  和  $R_2$  为  $-\text{CH}_3$ ,  $R_1$  为  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 。

14. 如权利要求 12 所述的电解电池, 其中的有机碳酸酯选自脂环族碳酸酯和脂族碳酸酯。

15. 如权利要求 14 所述的电解电池, 其中的脂环族碳酸酯由

下式表示:



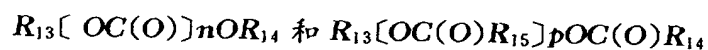
其中  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  独立地选自氢和  $C_1 \sim C_2$  的烷基,  $m$  为等于 0 或 1 的整数。

16. 如权利要求 15 所述的电解电池, 其中  $m$  为零,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_{11}$  为氢、 $R_{12}$  为甲基。

17. 如权利要求 16 所述的电解电池, 其中  $R_{12}$  为氢。

18. 如权利要求 16 所述的电解电池, 其中  $R_{12}$  为  $-CH_2CH_3$ 。

19. 如权利要求 14 所述的电解电池, 其中所述的脂族碳酸酯由下式表示:



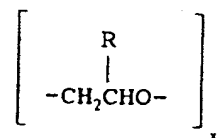
其中  $R_{13}$  和  $R_{14}$  的每一个独立地选自  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $R_{15}$  为  $C_2 \sim C_4$  亚烷基;  $n$  为 1~2 的整数; 和  $p$  为 1~4 的整数。

20. 如权利要求 12 所述的电解电池, 其中有机碳酸酯对式 I 的三甘醇二醚的重量比为约 9:1 到约 1:1。

21. 如权利要求 20 所述的电解电池, 其中有机碳酸酯对式 I 的三甘醇二醚的重量比为约 4:1 到约 2:1。

22. 如权利要求 20 所述的电解电池, 其中有机碳酸酯对式 I 的三烷醇二醚的重量比为约 4:1 到约 1:1。

23. 如权利要求 12 所述的电解电池, 其中所说的电解质进一步包括聚环氧烷成膜剂, 该成膜剂包括重复单元:



其中 R 为氢或 C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> 烷基, x 为使所说的成膜剂数均分子量至少约为 100,000 的整数。

24. 如权利要求 23 所述的电解电池, 其中所说的电解质由这样一种方法制备, 该方法包括以下步骤:

(a) 将所说的溶剂与用来制备所述的固体聚合物基质的预聚物结合, 并使其混合均匀;

(b) 向上述步骤(a)制备的组合物中加入聚环氧烷成膜剂, 并混合直至达到基本均匀分散为止;

(c) 在高于 55°C 的温度下加热所说的混合物直到所说的聚环氧烷溶解;

(d) 将在步骤(c)中制备的组合物冷却到高于所说的聚环氧烷成膜剂的沉淀点, 但低于约 55°C 的温度;

(e)向步骤(d)制备的组合物中加入所说的无机离子盐,同时使该组合物保持在高于聚环氧烷的沉淀点,但低于约 55°C 的温度下;和

(f)向阴极上涂足够量的步骤(e)中制备的溶液,并使其固化形成厚度约 25~250 微米的固体含溶剂电解质。

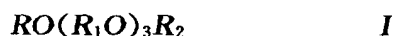
25. 提高固体二次电解电池的累积容量的方法,所说的电解池包括含有相容阳极材料的阳极,含有相容阴极材料的阴极,和插在其中的固体含溶剂电解质,所说的方法包括:

选择固体单相含溶剂电解质,该电解质包括:

固体聚合物基质;

无机离子盐;和

溶剂,该溶剂包括约 10:1 到 1:10 重量比的有机碳酸酯和由式 I 表示的三甘醇二醚:



其中 R 和 R<sub>2</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 烷基、苯基、C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub> 烷基苯基和具有 1~3 个取代基的苯基,所说的取代基选自 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷氧基、氯和溴);和

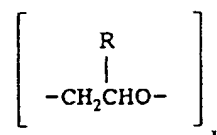
R<sub>1</sub> 为 -(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)-, 其中 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 独立地选自氢和 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基。

26. 阴极膏,其中包括:

约 35~65%(重量)的相容阴极材料;

约 1~20% (重量) 的电导剂;

约 0~20% (重量) 的聚环氧烷成膜剂, 该成膜剂包括重复单元:



其中 R 为氢或 C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> 烷基, x 为使所说的成膜剂数均分子量至少为约 100,000 的整数;

约 10~50% (重量) 的溶剂, 该溶剂包括 10:1 到 1:10 重量比的有机碳酸酯和式 I 的三甘醇二醚:



其中 R 和 R<sub>2</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 烷基、苯基、C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub> 烷基和具有 1~3 个取代基的苯基, 所说的取代基选自 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷氧基、氯和溴; 和

R<sub>1</sub> 为 -(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)-, 其中 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基以及

至少约 5% (重量) 到约 30% (重量) 的预聚物,

其中所有重量百分比以所说的阴极膏的总量量计。

27. 固体阴极, 该阴极为权利要求 26 的阴极膏的固化反应产物。

28. 如权利要求 27 所述的固体阴极, 其中所说的阴极膏放在



集电器上。

29. 如权利要求 28 所述的固体阴极,其中所说的阴极厚度为约 20~约 150 微米。

30. 如权利要求 1 所述的电解质,其中所说的无机离子盐为碱金属盐。

31. 如权利要求 30 所述的电解质,其中所述的碱金属盐为  $\text{LiPF}_6$ 。

32. 如权利要求 12 所述的电解电池,其中所说的无机离子盐为碱金属盐。

33. 如权利要求 32 所述的电解电池,其中所说的碱金属盐为  $\text{LiPF}_6$ 。

34. 如权利要求 25 所述的方法,其中所说的无机离子盐为碱金属盐。

35. 如权利要求 34 所述的方法,其中的碱金属盐为  $\text{LiPF}_6$ 。

36. 如权利要求 31 所述的电解质,其中  $\text{LiPF}_6$  为电解质总重量的约 5~25%。

37. 包括多个权利要求 12 的固体二次电解电池的电池产品。

# 说明书

---

## 提高固体二次电解电池累积容量的组合物和方法

本发明涉及用于固体二次电解电池时可提高电解电池累积容量的固体电解质,其中尤其包括三甘醇二醚,有机碳酸酯和无机离子盐的电解质溶剂混合物。

包括阳极,阴极和固体含溶剂电解质的电解电池在本专业已众所周知,常称为“固体电解电池”或“固体电池”。与含液体电解质的电解电池(即“液体电解电池”或“液体电池”)比较,这些固体电解电池优点很多,包括安全系数大大提高。不过,尽管存在这些优点,但将这些固体电解电池重复用于充/放电循环时仍有许多问题,因为与其初始充/放电容量相比,重复充/放电循环后的充/放电容量一般会大大下降。

更具体地讲,固体电解电池中的阴/阳极之间设置了固体电解质,其中含无机或有机基质以及适宜碱性盐,而无机基质可为非聚合物(如 $\beta$ -氧化铝,氧化银和碘化锂等)或聚合物(如无机[聚磷腈]聚合物),不过有机基质一般为聚合物。适宜有机聚合物基质在本专业已众所周知并且一般为适宜有机单体如 US 4908283 所述单体聚合而得的有机聚合物,其中适宜有机单体例子包括环氧乙烷,环氧丙

烷,吡丙啉,表氯醇,琥珀酸亚乙酯,丙烯酸聚氨酯和含式  $\text{CH}_2=\text{CR}'$   $\text{C}(\text{O})\text{O}-$  (其中  $\text{R}'$  为氢或 1-6 碳低级烷基) 丙烯酰基的丙烯酰基衍生的聚环氧烷。

由于价格昂贵并且难于制成各种形状,所以无机非聚合物基质一般并不优先采用,本专业常用含聚合物基质的固体电解质。不过,包括含聚合物基质的固体电解质的电解电池中离子电导率低,因此为尽可能提高这些材料的电导率,一般将基质做成极薄的膜,即约 25—约 250 $\mu\text{m}$  的膜。很显然,膜厚缩小降低了固体电解质内部电阻总量,从而最大限度降低了因内部电阻带来的电导率损失。

固体电解质还含溶剂(增塑剂),将其加入基质的目的一般是提高无机离子盐,优选碱性离子盐在固体电解质中的溶解性,因而提高电解电池的电导率。这方面,本专业已确认,对用于固体电解质的电解质溶剂的要求不同于用于液体电解质中的溶剂的要求,如与液体电解质中允许的溶剂挥发性相比,固体电解质要求溶剂挥发性更低。

用于这类固体电解质中的适宜电解质溶剂包括碳酸亚丙酯,碳酸亚乙酯, $\gamma$ -丁内酯,四氢呋喃,甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷),二甘醇二甲醚,四甘醇二甲醚,二甲亚砜,二氧戊环和环丁砜等,可参见 US 4830939 (Lee et al.), 4908283 (Takahashi et al.), 4925751 (Shackle et al.), 5085952 (North) 和 4792504 (Schwab)。

尽管有上述进展,但本专业仍在不断寻求更有效的溶剂和盐,因为固体电解电池的初始容量常低于要求量。而且,即使固体电解电

池的初始容量相当高,在经过循环操作后这类固体电解电池的容量也常会迅速下降,从而降低了电解电池的累积容量。

更具体地讲,固体电解电池的累积容量为固体电解电池经过规定循环次数后每一循环(充/放电)期间容量的总和。初始容量高,但经过重复循环后其容量迅速下降的固体电解电池累积容量低,这进而妨碍了这类电解电池重复应用的有效性。

若能开发出提高这类固体电解电池的累积容量的措施,则优越性是巨大的。不用说,电解电池累积容量的提高会大大促进其在电池中的广泛应用。

本发明部分基于这样一种发现,即将有机碳酸酯和式 I 三甘醇二醚的规定混合物作为溶剂用于固体单相含溶剂电解质时可提高这些电解质用于固体二次电解电池时的累积容量,其中用于按要求提高累积容量的有机碳酸酯和三甘醇二醚的规定混合物中有机碳酸酯与三甘醇二醚的重量比为约 10:1 至 1:2。

若电解质中无机离子盐为碱金属盐,优选为  $\text{LiPF}_6$ ,则可进一步提高累积能力。

出人意料的是,若溶剂混合物变化或用不用锂(碱金属)盐,结果会明显降低本发明组合物达到的累积容量提高效果。

因此,本发明组合物方案之一涉及固体单相含溶剂电解质,其中包括:

固体聚合物基质;

无机离子盐(优选碱金属离子盐)以及

溶剂,包括有机碳酸酯和下式 I 三甘醇二醚,其比例为约 10:1 至 1:2:



其中 R 和 R<sub>2</sub> 分别选自 1-6 碳烷基,苯基,7-12 碳烷基和由 1-3 个选自 1-4 碳烷基,1-4 碳烷氧基,氯和溴的取代基取代的苯基和

R<sub>1</sub> 为 -(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)-,其中 R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 分别选自氢和 1-4 碳烷基。

在本发明优选固体单相含溶剂电解质中无机离子盐优选为碱金属盐,更优选为 LiPF<sub>6</sub>。

本发明组合物的另一方案涉及固体二次电解电池,其中包括:

包括相容阳极材料的阳极;

包括相容阴极材料的阴极以及

设于其间的固体单相含溶剂电解质,其中包括:

固体聚合物基质;

无机离子盐(优选碱金属盐)和

溶剂,包括有机碳酸酯和下式 I 三甘醇二醚,其比例为 10:1 至 1:2:



其中 R 和 R<sub>2</sub> 分别选自 1-6 碳烷基,苯基,7-12 碳烷基和

由 1—3 个选自 1—4 碳烷基, 1—4 碳烷氧基, 氯和溴的取代基取代的苯基和

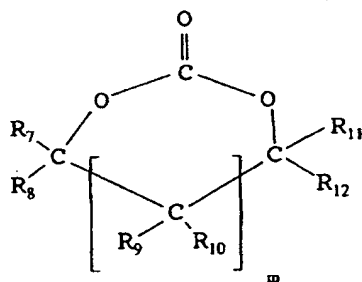
$R_1$  为  $-(CR_3R_4CR_5R_6)-$ , 其中  $R_3, R_4, R_5$  和  $R_6$  分别选自氢和 1—4 碳烷基。

在本发明优选固体二次电解池中无机离子盐为碱金属, 优选为  $LiPF_6$ 。

优选方案之一中  $R$  和  $R_2$  为甲基, 另一方案中  $R_3, R_4, R_5$  和  $R_6$  均为氢或 1—2 碳烷基, 更优选  $R_1$  为亚乙基即  $(CH_2CH_2)-$ 。

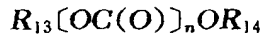
在另一优选方案中有机碳酸酯与式 I 三甘醇二醚的重量比为约 6:1 至约 1:2, 更优选为约 4:1 至约 1:2, 特别是 4:1 和 1:1。

在又一优选方案中有机碳酸酯为脂肪或脂环碳酸酯, 优选脂环碳酸酯为下式化合物:



其中  $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  和  $R_{12}$  分别选自氢和 1—2 碳烷基, 而  $m$  为 0 或 1, 更优选脂环碳酸酯为碳酸亚丙酯 ( $m=0$ ;  $R_7, R_8$  和  $R_{11}$  为氢,  $R_{12}$  为甲基) 和碳酸亚乙酯 ( $m=0$ ;  $R_7, R_8, R_{11}$  和  $R_{12}$  为氢)。

优选脂肪碳酸酯为下式化合物:



其中  $R_{13}$  和  $R_{14}$  分别选自 1—4 碳烷基, 而  $n$  为 1 或 2。

本发明方法实施方案之一涉及提高固体二次电解电池累积容量的方法, 其中包括在电解电池中用上述固体单相含溶剂电解质。

图 1 示出了电解电池经过几次循环后的容量[安·小时(Ah)], 电解电池中包括锂阳极; 含有  $V_6O_{13}$  的阴极以及设于其间的固体含溶剂电解质, 其中包括含丙烯酸聚氨酯, 碳酸亚乙酯和三甘醇二甲醚  $[CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3]$  的溶剂混合物(重量比 1:1)以及  $LiAsF_6$  (碱金属离子盐)的组合物的固化产物。

图 2 示出了电解电池经过几次循环后的容量[安·小时(Ah)], 电解电池中包括镍上镀锂的阳极, 含有  $V_6O_{13}$  的阴极以及设于其间的固体含溶剂电解质, 其中包括含丙烯酸聚氨酯, 碳酸亚丙酯和三甘醇二甲醚  $[CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3]$  的溶剂混合物(重量比 4:1)以及  $LiAsF_6$  (碱金属离子盐)的组合物的固化产物。

图 3 示出了电解电池经过几次循环后的容量[安·小时(Ah)], 电解电池中包括镍上镀锂的阳极, 含  $V_6O_{13}$  的阴极以及设于其间的固体含溶剂电解质, 其中包括含丙烯酸聚氨酯, 碳酸亚丙酯(溶剂)和  $LiAsF_6$  (碱金属离子盐)的组合物的固化产物。

图 4 示出了电解电池经过几次循环后的容量[安·小时(Ah)], 电解电池中包括含锂的阳极, 含  $V_6O_{13}$  的阳极以及设于其间的固体

含溶剂电解质,其中包括含聚乙二醇二丙烯酸酯, $\text{LiAsF}_6$ (碱金属离子盐)和碳酸亚丙酯(溶剂)的组合物的固化产物。

图4示出了电解电池经地几次循环后的容量[安·小时(Ah)],电解电池中包括含锂的阳极,含 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 的阴极以及设于其间的固体含溶剂电解质,其中包括含聚乙二醇二丙烯酸酯, $\text{LiAsF}_6$ (碱金属离子盐)和碳酸亚乙酯(溶剂)的组合物的固化产物。

图1—5中所有电解电池均在约 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 和约1.8—3.0V下试验。

图6示出了在类似电电解电池中三种不同锂盐对电导率( $6/\text{mScm}^{-1}$ )的影响,图示为温度( $^{\circ}\text{C}$ )的函数。

图7示出了特定容量下的循环寿命,其中将用含 $\text{LiAsF}_6$ 盐以及碳酸亚丙酯和三甘醇二甲醚 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]$ 的溶剂混合物(重量比4:1)的固体含溶剂电解质的电解电池与用含 $\text{LiPF}_6$ 盐以及碳酸亚丙酯和三甘醇二甲醚的溶剂混合物(重量比4:1)的固体含溶剂电解质的电解电池进行了比较。

图1—7中各代号如下:

$\text{CHRG}(\text{CAP})$ :充电(容量)

$\text{DIS}(\text{CAP})$ :放电(容量)

如上所述,本发明涉及固体含溶剂电解质,其中可用溶剂和盐使电解质用于固体电解电池时的累积容量大大提高。但在详述本发明之前,先对以下术语进行定义。



以下术语在本文中具有下述意义。

“固体聚合物基质”或“固体基质”指由无机或有机单体(或其部分聚合物)聚合形成并可与电解质中其它成分一起使电解质成为固体的电解质相容材料,该固体基质可以是或不是离子导体,但优选固体基质可为无机阳离子(如碱金属离子)的离子导体。

适宜固体聚合物基质在本专业已众所周知,包括无机聚合物,有机聚合物或聚合物与无机非聚合物料的混合物制成的固体基质。


优选固体聚合物基质为构成固体基质的单体和构成固体基质的单体的部分聚合物制成的有机基质。



另一方面,固体聚合物基质可与非聚合无机基质一起使用,可参见如 US 4990413,其全文供本文参考,而可与固体聚合物基质一起应用的适宜非聚合无机物料例子包括  $\beta$ -氧化铝,氧化银和碘化锂等。适宜无机单体也见于 US 4247499, 4388385, 4414607, 4394280, 4432891, 4539276 和 4557985。

“构成固体基质的单体”指可以单体形式聚合构成固体聚合物基质并可在电解质溶剂存在下聚合成适宜在电解池中用作固体电解质的固体基质的无机或有机材料。适宜的构成固体基质的单体在本专业已众所周知,而所用的具体单体并不关键。

优选的构成固体基质的单体含杂原子官能团,可与碱性盐的阳离子一起形成供体/受体键以使固体基质成为离子导体(即可导送碱性阳离子),其中固体聚合物基质中的离子导体杂原子官能团例子包

括醚官能团和胺官能团等。另一方面,还可用非导体的构成固体基质的单体,例子包括不含杂质官能团的单体和含非导体杂原子官能团如羧酸官能团和磺酸官能团等的单体,后者是非导体,因为其碱性阳离子紧密结合。

适宜的构成固体基质的单体例子包括吡丙啉() ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),

环氧乙烷() ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 表氯醇() ( $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 丙烯酰衍生的聚

环氧烷(如见于 US 4908283), 丙烯酸聚氨酯, 磺酸乙烯聚环氧烷(如见于 1992 年 7 月 2 日提交的 US 专利申请 No. 07/918, 438, 该文献供本文参考), 丙烯酸( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ), 氯代丙烯酸( $\text{ClCH}=\text{CHCOOH}$ ), 溴代丙烯酸( $\text{BrCH}=\text{CHCOOH}$ ), 巴豆酸( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ ), 丙烯( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ )和乙烯( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )等以及这些单体的混合物。

适宜的构成无机固体基质的单体例子包括磷嗪和硅氧烷, 磷嗪单体和制成的聚磷嗪固体基质已见于 Abraham et al., *Proc. Int. Power Sources Symp.*, 34th, PP. 81—83(1990)和 Abraham et al., *J. Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 4, PP 921—927(1991)。

“构成固体基质的单体的部分聚合物”指构成固体基质的单体部分聚合而成的活性低聚物, 其中部分聚合的目的是提高单体粘度和

降低单体挥发性等。部分聚合在一般情况下都是允许的,条件是形成的部分聚合物可进一步聚合,优选是可在  $\text{LiPF}_6$  盐和上述有机碳酸酯及式 I 三甘醇二醚化合物的溶剂混合物存在下聚合而成宜在电解池中用作固体电解质的固体聚合物基质。

“预聚物”指构成固体基质的单体和或其部分聚合物,其中优选为丙烯酸聚氨酯,聚氨酯为二元和多元醇与二异氰酸酯的反应产物,而二元醇和多元醇又可烷氧基化,优选二元醇为己二醇。

“固化”或“固化产物”指预聚物在聚合条件下处理而形成固体聚合基质的过程或产物,其中制成的固化产物可包括聚合物主链间的交联。

适宜聚合条件在本专业已众所周知,例子包括将单体加热和 UV 光线或电子束照射单体等。适宜用于本发明的固化产物例子已见于 US 4830939 和 4990413。

构成固体基质的单体或部分聚合物可在加无机离子盐和有机碳酸酯/三甘醇二醚溶剂前后固化或进一步固化,如包括要求量构成固体基质的单体,盐和有机碳酸酯/三甘醇二醚溶剂的组合物可涂在基质上后固化。另一方面,构成固体基质的单体又可先固化后溶于适宜挥发性溶剂中,其中可加入要求量盐和有机碳酸酯/三甘醇二醚溶剂,再将混合物放在基体上后去除挥发性溶剂而形成固体电解质。在某种情况下,形成的电解质为均匀单相产物并且在固体或蒸发时又可保持,而且在冷却到低于室温的温度时不会迅速分离,因此本发

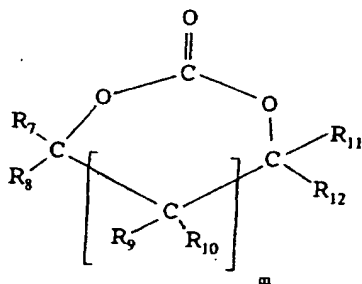
明电解质中可不包括隔膜,而这在液体电解质中是常见的。

“无机离子盐”指适宜用于固体电解质的任何无机盐,其中具体无机离子盐优选为碱性离子盐,适宜例子包括  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CsSCN}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  等。以电解质总重量计,无机离子盐优选是占电解质的约 5 至约 25wt%,更优选为约 7 至约 15wt%,最优选为约 9 至约 11wt%。

“六氟磷酸锂”指  $\text{LiPF}_6$  盐及其任何水合物,但优选为无水盐。

“有机碳酸酯”指不多于 12 碳且不含任何羟基的碳酸烷基酯化合物,优选为脂环或脂肪碳酸酯。

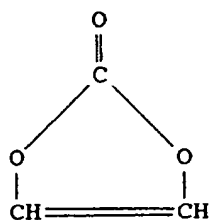
在更优选方案中脂环碳酸酯如下式:



其中  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  和  $\text{R}_{12}$  分别选自氢和 1—2 碳烷基,而  $m$  为 0 或 1。

而特别优选方案中  $m$  为 0,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  和  $\text{R}_{11}$  为氢,  $\text{R}_{12}$  为氢(碳酸亚乙酯),  $-\text{CH}_3$ (碳酸亚丙酯)或  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (碳酸亚丁酯)。

用于本发明的适宜碳酸酯包括 1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸亚乙酯),4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸亚丙酯),4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮,4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,4-甲基-5-乙基-1,3-二氧戊-2-酮,4,5-二乙基-1,3-二氧戊环-2-酮,4,4-二乙基-1,3-二氧戊环-2-酮,1,3-二噁烷-2-酮,4,4-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮,5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮,5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮,4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮,5,5-二乙基-1,3-二噁烷-2-酮,4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮,4,4,6-三甲基-1,3-二噁烷-2-酮,螺[1,3-氧杂-2-环己酮-5',5'-1',3'-氧杂-2'-环己酮]和 1,3-二氧环戊烯-2-酮(即



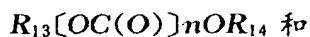
这些脂环碳酸酯中的几种如碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯已市售。另一方面,这些脂环碳酸酯又易于经已知反应制得,如将光气与适宜  $\alpha,\beta$ -烷二醇(在相邻碳原子上含有羟基的二羟基烷)或  $\alpha,\gamma$ -烷二醇(处于 1,3-位关系的碳原子上含有羟基的二羟基烷)反应可产生用于本发明的脂环碳酸酯,可参见例如 US 4115206,其全文供本发

明参考。

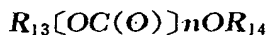
同时,也可以在酯基转移条件下用例如碳酸二乙基酯与适宜  $\alpha$ ,  $\beta$ -烷二醇或  $\alpha$ ,  $\gamma$ -烷二醇进行酯基转移反应而制成用于本发明的脂环碳酸酯,如可参见 US 4384115 和 4423205,其全文供本发明参考。

适宜的其它脂环碳酸酯已见于 US 4747850,其全文也供本发明参考。

在另一优选实施方案中,脂肪碳酸酯如下式:



其中  $R_{13}$  和  $R_{14}$  分别选自 1—4 碳烷基,  $R_{15}$  为 2—4 碳亚烷基,  $n$  为 1 或 2,而  $p$  为 1—4 的整数。更优选脂肪碳酸酯如下式:



其中  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  和  $n$  如上述。

脂肪碳酸酯在本专业已众所周知,并且许多脂肪碳酸酯已市售。另外,又可在酯基转移条件下将适宜醇(如  $R_{13}\text{OH}$  和  $R_{14}\text{OH}$ )与例如碳酸二乙基酯进行酯基转移反应而得脂肪碳酸酯。

“固体二次电解池”指复合电解池,其中包括阳极,固体含溶剂电解质以及包括能够重复充/放电循环而使其可重复使用的阳极,而电解质设于阳极和阴极之间。

阳极一般由可在固体二次电解池中作为阳极的任何相容阳极

材料制成,其中相容阳极材料在本专业已众所周知,例子包括锂,锂合金如锂/铝合金,汞和锌等以及基于阳极的夹层如碳和氧化钨等。

阴极含有相容阴极材料,为在固体二次电解池中起正极(阴极)作用的任何材料,并且可以重新充电(再循环)。这种相容阴极材料在现有技术中是公知的,包括例如二氧化锰,三氧化钼,氧化钒如  $V_6O_{13}$ ,  $LiV_3O_8$ ,  $V_2O_5$  等等,钛,钼和铌的硫化物等等,氧化铬,氧化铜,  $LiCoO_2$ ,  $LiMnO_2$  等等。使用的具体相容的阴极材料并不是关键性的。

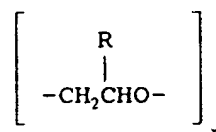
优选地,阴极得自阴极膏,该阴极膏含有相容阴极材料和电导材料,该电导材料包括如石墨,碳粉,镍粉,金属粒子,导电聚合物(即特征在于双键的共轭网络,如聚吡咯,聚噻吩,聚苯胺和聚乙炔),等等。

在特别优选的实施方案中,阴极由阴极膏制备,该阴极膏含有:

约 35—65%(重量)的相容阴极材料;

约 1—20%(重量)的上述电导材料;

约 0—20%(重量)的聚环氧烷成膜剂,该成膜剂含有如下的重复单元:



其中 R 是氢或具有 1—3 个碳原子的烷基, x 使成膜剂的数均分子量至少为约 100,000, 优选约 100,000 至约 5,000,000, 更优选约 500,000 至约 750,000 的整数;

约 10—50%(重量)的电解质溶剂, 其中含有约 10:1 至 1:2 重量比的有机碳酸酯和三甘醇二甲醚, 三甘醇二醚由上述式 1 表示;  
和

至少约 5%(重量)至约 30%(重量)的预聚物;

其中所有重量百分比是以阴极总重量计。

阴极膏一般涂布在适宜的载体如集电器上, 然后用常规方法固化, 以获得固体正电性阴极板。阴极(不包括载体)通常具有约 20—150 $\mu$ m 的厚度。

集电器在现有技术中是公知的, 其中一些可商业购得。对于阴极的特别优选集电器是位于镍集电器(由日本京都的福田金属薄膜与粉末株式会社购得, 商品规格 CF18/NiT)上的粗糙化的镍(电解沉积镍)。另一优选集电器是铝箔, 其中敷有粘合剂层。该粘合剂层在以下的实施例及美国专利申请 No. 07/968, 155, (1992 年 10 月 29 日提交)中作了描述, 该美国专利申请被全部作为本发明的参考文献。

集电器优选地附在不面向电解质的阴极表面上, 但也可附在阴极上。当集电器附在阴极上时, 阴极插入电解质和集电器之间。



在另一优选的实施方案中,电解质溶剂和阴极溶剂是相同的。

## 方法

制备固态含溶剂电解质方法在现有技术中是公知的。然而,本发明在固体电解质的制备中使用特别的溶剂(增塑剂)混合物,其中该溶剂混合物使应用这些固体电解质的固体电解电池的累积容量有出乎意料的增加。

此处使用的溶剂混合物含有约 10:1 至 1:2 的有机碳酸酯和三甘醇二醚(如上式 1)。优选的是,有机碳酸酯和式 1 的三甘醇二醚的重量比为约 6:1 至 1:2,更优选的是约 4:1 至 1:2。特别优选的有机碳酸酯与三甘醇二醚的重量比包括 4:1(重量)和 1:1(重量)。

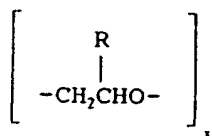
如上所述,有机碳酸酯可由商业购得,亦可用现有技术中的方法制备。

类似地,上式 1 的三甘醇二醚也可由商业购得,或用现有技术中的方法制备。例如, $\text{RO}(\text{CR}_3\text{R}_4\text{CR}_5\text{R}_6\text{O})_3\text{OH}$  化合物(其中  $\text{R}$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  如上所定义)的制备,可方便地在聚合条件下由环氧乙烷衍生物(通过常规方法由  $\text{CR}_3\text{R}_4=\text{CR}_5\text{R}_6$  衍生的氧化物)与  $\text{ROH}$  的反应而制得,参见如, U. S. P. No. 4,695,291,其列为本发明的参考文献。仔细地控制化学计量比(3 摩尔环氧乙烷衍生物比 1 摩尔  $\text{ROH}$ )和反应条件,将导致形成式  $\text{RO}(\text{CR}_3\text{R}_4\text{CR}_5\text{R}_6\text{O})_s\text{OH}$  化合物的混合物,其中混合物将含有大量的  $s=3$  的化合物以及别的聚合物,即  $s=2$ ,  $s=$

4, 等等。 $s=3$  的聚合物可由常规方法, 包括蒸馏, 柱层析, 高性能液相色谱(HPLC)等等由反应混合物中分离出来。该化合物的旨在生成式 I 化合物的烷基化作用可由公知的方法方便地完成, 包括例如, 用金属钠处理后加入  $R_2Cl$ 。

经选择有机碳酸酯和三甘醇二醚的具体溶剂混合物, 可使其对辐照呈惰性, 至少对所使用的辐照量呈惰性, 其中电解质的固体聚合物基质是通过预聚体的辐照聚合反应形成。若电解质的固体聚合物基质是通过加热聚合反应形成的, 则有机碳酸酯和三甘醇二醚的具体溶剂混合物须对热不灵敏, 至少对热聚合反应的温度呈惰性。此外, 溶剂不应灭活自由基。有机碳酸酯和三甘醇二醚的具体溶剂混合物优选是非挥发性的, 即溶剂混合物优选应该是不含有任何沸点低于约  $85^{\circ}\text{C}$  的组分。

固体含溶剂电解质然后优选通过将无机离子盐( 优选碱金属离子盐, 最优选  $\text{LiPF}_6$  盐)、预聚物以及有机碳酸酯与式 I 的三甘醇二醚的溶剂混合物混合形成电解质溶液而制得。必要时电解质溶液中可加入成膜剂, 如聚环氧烷成膜剂, 其含有如下的重复单元



其中 R 为氢或具有 1—3 个碳原子的烷基, x 为使成膜剂数均分子量至少为约 100,000, 优选约 100,000—约 5,000,000, 更优选约 500,000—约 750,000 的整数。

在优选实施方案中, 所得的电解质溶液含有:

以电解质溶液的重量计约 40—80% (重量) 的电解质溶剂 (即有机碳酸酯和三甘醇二醚的溶剂混合物), 优选约 60—80% (重量), 更优选约 60—70% (重量);

以电解质溶液的重量计, 约 5—30% (重量) 的预聚物, 优选约 10—25% (重量), 更优选约 17—22% (重量); 和

以电解质溶液的重量计, 约 5—25% (重量) 的无机离子盐, 优选碱金属盐, 最优选  $\text{LiPF}_6$  盐, 优选合约 7—15% (重量) 的盐, 更优选合约 9—11% (重量) 的盐。

当使用聚环氧烷成膜剂时, 以电解质溶液的重量计的用量优选为约 1—10% (重量), 电解质溶液的重量为基准, 更优选约 1—5% (重量), 特别优选约 2.5—3.5% (重量)。

此外, 当电解质溶液使用聚环氧烷成膜剂时, 优选采用下述实施例 3 至实施例 5 以及 U. S. P. No. 08/049,200 (申请日为 1993 年 4 月 19 日) 中描述的方式加以混合, 该美国专利申请全文供此参考。

所得的溶液然后均匀地涂在合适的基体 (如铝箔, 玻璃板, 锂阳极和阳极等) 上, 其中可采用滚筒, 医用刮刀, 涂层棒, 丝网或喷纺器, 以获得该溶液在基体上的薄膜。

为了改善电解质溶液对基体的涂层性,该溶液优选是液态的,更优选在 25℃具有约 500—10,000 厘泊的粘度,更进一步优选约 1,000—4,000 厘泊的粘度。在一些情况下,必须加热溶液以减小溶液的粘度,以此提供可涂覆的材料。

涂在基体上的电解质溶液的量优选应足以使其在固化后得到的固体含溶剂电解质具有不大于约 250 $\mu\text{m}$  的厚度。固体含溶剂电解质优选具有约 25—250 $\mu\text{m}$  厚度,更优选约 50—150 $\mu\text{m}$ ,进一步优选约 50—80 $\mu\text{m}$ 。

该组合物用常规方法固化,形成固体含溶剂电解质。例如,当预聚物含有一反应性双键时,合适的固化方法包括加热,UV 射线辐照,电子束(EB)辐照等等。当组合物采用加热或 UV 辐照固化时,组合物中优选含有引发剂。例如,当加热固化时,引发剂典型的是过氧化物,如过氧化苯甲酰,过氧化甲乙酮, *t*-butyl peroxypropionate, 过氧化碳酸二异丙酯等等。当采用 UV 辐照固化时,引发剂典型的是苯并苯酮, Darocur 1173 (Ciba Geigy, Ardlesy, New York, U. S. A.) 等等。

引发剂的用量通常应足以催化聚合反应。优选地,引发剂的用量至多为约 1%(重量),以构成固体基质的单体重量计。

当用 EB 处理时,并不需要引发剂。

在另一实施方案中,固体聚合物基质(如由预聚物聚合反应形成)可溶于合适的挥发性溶剂中,然后加入要求量无机盐,优选碱

盐,最优选  $\text{LiPF}_6$  盐以及有机碱酸酯和式 I 的三甘醇二醚的溶剂混合物。该混合物然后涂布至合适的基体(如背向集电器的阴极的表面)上,其方式如上所述,挥发性溶剂由常规技术除去(如蒸发),以提供固体单相电解质。合适的挥发性溶剂优选具有低于  $85^\circ\text{C}$  的沸点、更优选在约  $45^\circ\text{C}$ — $85^\circ\text{C}$ 。特别优选的挥发性溶剂是非质子类溶剂。合适的挥发性溶剂包括乙腈,四氢呋喃等等。然而,如果与阳极接触的话,乙腈并不优选。

在另一实施方案中,含有这种预聚物的液态电解质组合物可被涂在一层阴极膏上,该阴极膏层本身形成于位于金属箔上的一层导电性助粘层上。阴极膏和液态电解质组合物均同时暴露于电子束下而固化,以此提供含有固化阴极和固化电解质的固化复合体。

在任何情况下,所得的固体电解质是均匀单相并且固化时可保持的物质,在温度降至室温以下时,也不易分离,可参见例如 U. S. P. No. 4,925,751,其全文供此参考。

另外,可能要求避免使用质子类物质,这些物质有可能进入电解电池的电解质中。如果需要去除,那么绝大多数在 2-和 3-丙烯酸酯单体以及丙烯酸聚氨酯预聚物中的质子抑制剂优选在形成阴极和/或电解质之前除去。在这方面,将这些抑制剂降低至少于 50ppm 的水平可通过将这些单体和预聚物与抑制剂消除剂相接触而完成。合适的抑制剂消除剂可商业购得。

在一优选的实施方案中。形成电解电池的方法包括在阴极表面

涂布电解质溶液的步骤,该电解质溶液含有预聚物、无机离子盐,优选碱盐,最优选  $\text{LiPF}_6$  盐、聚环氧烷成膜剂、有机碳酸酯和式 I 的三甘醇二醚化合物的溶剂混合物,它们的用量如上述。溶液然后固化,以在阴极表面上形成固体电解质组合物。阳极(如,锂箔)然后层叠在该复合产物上,其中固体电解质插至锂箔和阴极材料之间。

这个方法可以相反使用,以使阳极表面用该电解质溶液涂布,然后该电解质溶液固化,以在阳极表面上形成固体电解质组合物。阴极然后层叠在该复合产物,其中将固体电解质插至锂箔和阴极材料之间。

制备固体电解质和电解电池的方法在 U. S. P. No. S. 4,830,939 和 4,925,751 中亦有记载,其全文供此参考。

上述固体含溶剂电解质特别用于制备固体二次电解电池,该种电解电池与含有固体含溶剂电解质(可含有或者是有机碳酸酯或者是式 I 的三甘醇二醚作为溶剂,或者含有别的盐)的固体二次电解电池相比较具有改善的累积容量。

此外,可以认为,在一些情况下(如在碳酸亚丙酯/三甘醇二醚混合物情况下),本发明的固体含溶剂电解质亦可改进电解电池的循环寿命。

下列实施例用于说明本发明,但不应以任何方式限制其范围。

#### 实施例

实施例 1—2 以及比较例 A, B 和 C 旨在说明与现有技术中在电解

质中使用的溶剂相比,在电解质中使用有机碳酸酯/三甘醇二醚溶剂混合物对累积容量的改进。

实施例 5 说明与  $\text{LiAsF}_6$  相比,使用  $\text{LiPF}_6$  盐在累积容量方面的改善,以及与  $\text{LiAsF}_6$  盐相比,使用  $\text{LiPF}_6$  盐并不对电解电池的电导性造成损害这一事实。

### 实施例 1

制备 4 种不同的固体电解电池,其中含有 1:1 的碳酸亚乙酯/ $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ (三甘醇二甲醚)混合物作为电解质和阴极的溶剂。测定这些电解电池若干循环后的充/放电容量。

固体电解电池的制法如下:首先制备阴极膏,将其涂布在基体(如集电器)上,然后固化得阴极。之后,将电解质组合物置于阴极表面并固化,以提供固体电解质。最后,将阳极层叠至固体电解质上,以提供固体电解电池。这种构造的特征如下:

#### A. 阴极

阴极由阴极膏制备,该阴极膏又是如下的阴极粉末制得的。

##### i. 阴极粉末。

阴极粉末通过将 90.44%(重量)的  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ (在  $\text{N}_2$  气流中于  $450^\circ\text{C}$ (加热偏钒酸铵  $[\text{NH}_4^+\text{VO}_3^-]$  16 小时制得)和 9.56%(重量)的碳(Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A., 商品名 Shawinigan Black™)相混合而制得。将约 100g 该混合物放入研磨机(研磨机 Model S-1, 购自 Union Process, Akron, Ohio, U. S. A.)

并研磨 30 分钟。然后,该得到的混合物于约 260℃干燥 16 小时,以提供阴极粉末。

重复上述混合步骤,直至所有样品被混合,以提供 292 克阴极粉末。

## ii. 阴极膏

通过将足量的阴极粉末相结合而制备阴极膏,以提供具有 45% (重量)的  $V_6O_{13}$  的最终产物。

特别地,约 28.71g 未经研磨的碳(Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A., 商品名 Shawinigan Black ™与约 57.2g 碳酸亚乙酯/三甘醇二甲醚的 1:1 的混合物在一小箱(处于无水 [ $<10\text{ppmH}_2\text{O}$ ] 氩气氛以及室温和环境压力下)组所得的复合物在无水氩气氛以及环境温度和压力下,在双筒混合机中 (Ross #2 mixer, Charles Ross & Sons, Company, Hauppug, New York, U. S. A.) 以约 20rpms 的转速相混合,直至形成膏体。将由类似于上述方法制得的约 248.77g 阴极粉末与另外 57.2g 碳酸亚乙酯/三甘醇二甲醚的 1:1 混合物一起加至混合机中,所得的复合放在氩气氛中于环境温度和压力下,在双筒混合机中以约 20rpm 的转速相混合,直至形成干膏体。

将约 5g 聚环氧乙烷(数均分子量约 600,000, 商品为 Polyox WSR-205, 从 Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A. 得到)、约 42.9g 聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量约



400, 商品名 SR-344, 从 Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania, U. S. A. 可得, 含少于约 50ppm 抑制剂)和约 7.6g 乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEOTA)(分子量约 450, 商品名 SR-454, 从 Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania, U. S. A. 可得, 含有少于约 50ppm 的抑制剂)加至约 57.2g 三甘醇二醚/碳酸亚乙酯的 1:1 混合物中, 然后将这种混合物加至混合机中。

在混合物中所得的浆料在约 65°C 加热, 同时以 60rpm 的转速混合 2 小时, 以提供阴极膏, 其中含有下列大约重量百分比的组分。

组分	wt %
$V_6O_{13}$	45
碳	10
碳酸亚乙酯/三甘醇二醚	34
聚环氧乙烷	1
聚乙二醇二丙烯酸酯	8.5
乙氧基化三	
甲基丙烷三丙烯酸酯 <sup>1</sup>	1.5

1. 通过将聚乙二醇二丙烯酸酯和乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯与抑制剂消除剂(产物 No. 31, 133-2, 从 Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin, U. S. A. 可得)相接触, 以去除抑制剂, 得到少于 50ppm 的抑制剂的产物。

在另一实施方案中, 除了阴极粉末之外的所有阴极材料所需的

用量可汇合成第一混合物,将该第一混合物与阴极粉末相混合,以形成第二混合物。该第二混合物然后经彻底混合,以提供阴析膏。

如上制备的阴极膏被置于在镍集电器(商品名 CF18/NiT, 可从 Fukuda Metal Foil & Powder Company, Ltd., Kyoto, Japan 得到)中的粗糙化镍片(约 1 密耳(25 $\mu$ m)厚, 10cm 宽)上。在膏层上和放聚酯薄膜盖层, 该阴极膏用常规板和滚筒涂布至约 90 $\mu$ m 厚, 然后通过将该片连续地通过电子束装置(Electrocurtain, Energy, Science Inc., Woburn, Massachusetts, U. S. A.)而固化, 电压约 175kV, 电流为 1.0mA, 传送带设定值为 50, 可提供的传送速度为约 1cm/sec。固化后, 除去聚酯薄膜盖层, 得到一层叠在镍集电器的镍上的固体阴极。

#### B. 电解质

首先将约 137.48g 碳酸亚乙酯/三甘醇二醚的 1:1 混合物和约 34.26g 丙烯酸聚氨酯(商品名 Photomer 6140, 从 Henkel Corporation, Coating and Chemicals Division, Ambler, Pennsylvania, U. S. A.)相混合而制得电解质。所得溶液通过一抑制剂消除剂柱(产品号. 31, 133-2, 从 Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin, U. S. A. 可得), 然后通过 4-5A 分子筛柱去水。

该溶液然后与约 5.02g 的聚环氧乙烷(数均分子量约 600,000, 商品名 Polyox WSR-205, 从 Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A. 可得)相混合。一旦聚环氧乙烷分散后, 将约 23.24gLiAsF<sub>6</sub>(从 FMC Corporation Lithium Division,

Bessemer City, North Carolina, U. S. A. 可得, 商品名 Lectrosalt™) 加进去, 同时用实验室混合机(Yamato Model LR41B, 购自 Fisher Scientific, Santa. Clara, California, U. S. A. )搅拌。作为一种变通方法, 盐可在聚环氧乙烷(PEO)前加入, 然后在盐溶解后加入 PEO 并搅拌直至分散。

所得的 200g 混合物含如下百分比的组分

组分	Wt %
碳酸亚乙酯	34.37 %
三甘醇二醚	34.37 %
聚环氧乙烷	2.51 %
丙烯酸聚氨酯	17.13 %
LiAsF <sub>6</sub>	11.62 %

然后混合物用相同的实验室混合机彻底混合, 并加热至约 85℃, 之后在至少 2 个小时内冷却至环境温度, 同时维持搅拌。最后, 将该混合物置于真空下(约 0.1Torr)大约 30 分钟。

其后, 电解质混合物用常规的刮刀涂布在如上制备的阴极板表面(在背向集电器的一面), 约 50μm 厚, 但没有 Mylar 覆盖。然后电解质经连续通过电子束装置来固化( Electrocurtain, Energy Science Inc., Wolburn, Massachusetts, U. S. A. ), 电压为约 175kV, 电流为约 1.0mA, 传送带设定值为 50, 可提供约 1cm/sec 的传送速度。固化后, 收集复合体, 其中含有一层叠在固体阴极上的固体电解质, 该固体阴

极又层叠在镍集电器的镍上。

#### C. 阳极

阳极含有一层锂箔(约  $76\mu\text{m}$  厚), 可由 FMC Corporation Lithium Division, Bessemer City, North Carolina, U. S. A. 购得。

#### D. 固体电解电池

含有固体电解电池的片的制法是, 将锂箔阳极层叠在由上述步骤 C 制得的片中的电解质表面上, 层叠用微小的压力完成。

用上述的方式制备四个独立的固体电解电池, 为了辨别, 各编号为 1669, 1665, 1669 和 1672。对各电解电池均分析了其放电容量 (Dis1664, Dis1665, Dis1669 和 Dis1672) 以及其充电容量 (Chrg1664, Chrg1665, Chrg1669 和 Chrg1672)。

放电容量表示充电后的电解电池能释放的总的电荷量, 是电解电池中可用电荷的度量, 而充电容量测量放电后的电解电池所能接受的总的电荷量。此外, 放电容量或充电容量经重复的充电/放电循环后容量的总和提供了对于循环总数的累积容量。当累积容量用循环次数相除时, 得到电解电池的单循环容量平均值。单循环容量平均值与初容量的比较, 提供了电解电池经重复循环后能在多好的程度上维持容量不变的度量。

该分析结果示于图 1, 它表明每个电解电池不仅有很高的初始放电和充电量, 而且这些容量在重复循环使用中减小得很慢, 因此每一个这样的电解电池在多次循环中的单循环平均容量值与它的初

始容量相差不大。

## 实施例 2

按照类似于上述实施例 1 的方式制备另一个固体电解电池，所不同的是，该电池的电解质和阴极采用了碳酸亚乙酯与三甘醇二醚之比为 4 : 1 的混合物作溶剂。在该实施例中，阴极粉末含 90.44wt% 的  $V_6O_{13}$  和 9.56wt% 的碳；阴极膏含下列近似百分重量的组分：

组 分	wt%
$V_6O_{13}$	45
碳	10
1:4 三甘醇二醚:碳酸亚乙酯	34
聚环氧乙烷	1
聚乙二醇二丙烯酸酯 <sup>1</sup>	8.5
乙氧基三甲基丙烷三丙烯酸酯 <sup>1</sup>	1.5

1. 抑制剂是如下从聚乙二醇二丙烯酸酯和乙氧基三甲基丙烷三丙烯酸酯中消除的；使这些化合物的每一种与抑制剂消除剂接触（可从 Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin, U. S. A. 购得，产品号 31, 133-2），使产品中的抑制剂量小于 50ppm。

电解质含下列近似百分生量的组分：

组 分	wt%
-----	-----

碳酸亚丙酯	55.04
三甘油二醚	13.76
聚环氧乙烷	2.50
丙烯酸聚氨酯	17.10
LiAsF <sub>6</sub>	11.60
水含量	不多于 60ppm
抑制剂含量 <sup>2</sup>	约 26ppm

## 2. 抑制剂为 MEHQ(氢醌的甲基醚)

该电解池尺寸大约如下:

阴极厚度	85μm
阳极厚度 <sup>3</sup>	76μm
电解质厚度	50μm
集电器厚度 <sup>4</sup>	25μm
集电器宽度	10cm

3. 阳极含有通过压力而层迭在 25μm 厚金属 Ni(作为集电器)上的金属锂箔(75μm)

## 4. 阴极上集电器的厚度

对该电解池的放电和充电容量均作了分析,其分析结果示于

图 2, 它表明该电解电池既有相当高的初始放电和充电容量, 且它的 50 个循环中的单循环平均容量与初始容量值很接近。

对比例 A

按类似于实施例 1 的方式制备另一个固体电解电池, 所不同的是, 该电解电池的阴极和电解质中仅用碳酸亚丙酯作为溶剂。在该实施例中, 阴极粉末含 90.44wt%  $V_6O_{13}$  和 9.56wt% 的碳; 阴极膏含

下列近似百分含量的组分:

组    分	wt%
$V_6O_{13}$	45
碳	10
碳酸亚丙酯	34
聚环氧乙烷	1
聚乙二醇二丙烯酸酯	8.5
乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯	1.5

电解质含下列近似百分重量的组分

组    分	wt%
碳酸亚丙酯	68.85
聚环氧乙烷	2.51
丙烯酸聚氨酯	17.09
$LiAsF_6$	11.56
水含量	不多于 40ppm

该电解电池的近似尺寸如下

阴极厚度	85 $\mu$ m
阳极厚度 <sup>3</sup>	76 $\mu$ m
电解质厚度	50 $\mu$ m
集电器厚度 <sup>4</sup>	25 $\mu$ m
集电器宽度	10cm

3. 阳极含有通过压力而层迭在 25 $\mu$ m 厚金属 Ni(作为集电器)的金属锂箔(75 $\mu$ m)

4. 阴极上集电器的厚度

对该电解电池的放电和充电容量皆作了分析,该分析的结果示于图 3,它表明,与实施例 1 的电解电池比,该电解电池的初始放电和充电容量较低。此外,与实施例 1 和 2 的电解电池比较,该电解电池的累积容量和单循环容量平均也要小些。

对比例 B

制备了两个仅含碳酸亚丙酯作为溶剂的固体电解电池,在多次重复循环过程中测定了其放电和充电容量。该两电池按类似于实施例 1 的方式制成,所不同的是,其中所用二丙烯酸酯/三丙烯酸酐在与溶剂混合前就暴露于抑制剂消除剂中。

在该实施例中,阴极粉末含 90.44wt%  $V_6O_{13}$  和 9.56wt% 的碳;阴极膏含下列近似百分含量的组分



组    分	wt%
$V_6O_{13}$	45
碳	10
碳酸亚丙酯	34
聚环氧乙烷	1
聚乙二醇二丙烯酸酯	8.5
乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯	1.5

电解质含下列近似重量百分值的组分：

组    分	wt%
碳酸亚丙酯	70.56
聚环氧乙烷	3.35
聚乙二醇二丙烯酸酯	9.14
乙氧化三甲基丙烷三丙烯酸酯	1.93
$LiAsF_6$	15.02

该电解电池的近似尺寸如下：

电解电池 No.

	1470	1471
阴极厚度	80 $\mu$ m	75 $\mu$ m
阳极厚度	76 $\mu$ m	76 $\mu$ m
电解质厚度	90 $\mu$ m	120 $\mu$ m
集电器厚度	25 $\mu$ m	25 $\mu$ m
集电器宽度	10cm	10cm

该两个独立的固体电解电池分别标为 1470 和 1471。对每个电池均分析了其放电容量( Dis 1470 和 Dis 1471) 和充电容量( Chrg 1470 和 chrg 1471)。分析结果示于图 4, 它表明, 虽每个电池的初始放电容量非常高, 但经过重复循环后, 它们的放电容量下降非常快。因此, 当与实施例 1 和 2 的电解电池相比时, 它的累积容量显著降低, 且它们的单循环容量平均值显著低于它们的初始容量值。

对比例 C

制备了另一个固体电解电池, 它含有碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯之比为 1: 1 的混合物作为阴极中和电解质中的溶剂, 测定了该电池的多次重复循环的放电和充电容量。按类似于实施例 1 的方式制备该电池, 所不同的是, 所用的二丙烯酸酯/三丙烯酸酯在与溶剂混合之前就暴露于抑制剂消除剂中。

在该实施例中, 阴极粉末含 90. 44wt% 的  $V_6O_{13}$  和 9. 56wt% 的碳; 阴极含下列近似重量百分值的组分:

组    分	wt%
$V_6O_{13}$	45
碳	10
碳酸亚丙酯	17
碳酸亚乙酯	17
聚环氧乙烷	1
聚乙二醇二丙烯酸酯	8.5
乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯	1.5

所说的电解质含下列近似重量百分值的组分：

组    分	wt%
1:1 碳酸亚丙酯/碳酸亚乙酯	70.57
聚环氧乙烷	3.35
聚乙二醇二丙烯酸酯	9.14
乙氧基化三甲基丙烷三丙烯酸酯	1.93
$LiAsF_6$	15.02

该电解电池的近似尺寸如下：

阴极厚度	80 $\mu$ m
阳极厚度	76 $\mu$ m
电解质厚度	80 $\mu$ m
集电器厚度	25 $\mu$ m
集电器宽度	10cm

分析了该电解电池的放电和充电容量，其结果示于图 5，它表明，虽该电池的起始放电容量非常高，但经过重复循环后的放电容量迅速下降。结果是单循环容量平均值显著地低于其初始值。

据此，对比例 C 表明，在阴极和固体电解质中使用碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合物作为溶剂时并不能获得当使用碳酸酯与三甘油二醚的混合物作为固体电解质和阴极的溶剂所产生的优点。

### 实施例 3

将 56.51g 碳酸亚丙酯，14.13g 三甘醇二醚和 17.56g 丙烯酸聚氨酯( Photomer 6140，可从 Henkel Corp.，Coating and Chemical Division，Ambler，Pennsylvania，U. S. A. 获得)在室温下混合直至均匀。得到的溶液通过 4—5A 分子筛柱除去水，然后在室温下混合直至均匀。

此时，向该溶液中加入 2.57g 数均分子量为约 600,000 的聚环氧乙烷成膜剂(可从 Union Carbide Chemicals and Plastics，Danbury，Connecticut，U. S. A. 得到，品名 Polyox WSR—205)，然后用磁性搅拌器搅拌约 120 分钟以使之分散，分散后，溶液搅拌条件下在 60℃—65℃ 间加热直至成膜剂溶解。将该溶液冷却到 45°—48℃，将一支热电偶放在磁性搅拌器产生的涡流边缘，以便监测溶液温度，在彻底混合以保证在整个溶液中有均匀温度分布的情况下，用时 120 分钟向溶液中加入 9.24gLiPF<sub>6</sub>。需要时，进行冷却以保持溶液温度为 45°—48℃。

在一个实施方案中，聚环氧乙烷成膜剂经微型筛如 25Mesh 微型筛(可从 VMR Scientific, San Francisco, California, U. S. A. 得到，产品号 57333—965)加到溶液中。

得到的溶液含以下组分：

组 分	重量(g)	wt % <sup>a</sup>
碳酸亚丙酯	56.51	56.51
三甘油二醚	14.13	14.13
丙烯酸聚氨酯	17.56	17.56
LiPF <sub>6</sub>	9.24	9.24
PEO 成膜剂	2.57	2.57
总 量	100	100

a=基于电解质总重量(100g)的重量百分值。

该溶液然后脱气，得到一种清亮的电解质溶液，没有黄色，表明几乎没有 LiPF<sub>6</sub> 盐分解。

根据需要，如上制得的含预聚物，聚环氧乙烷成膜剂，电解质溶剂和 LiPF<sub>6</sub> 盐的溶液经过滤除去任何存留在溶液中的固体颗粒和凝胶。合适的过滤装置是在 100%效率时孔径为 1—50μm 的烧结的不锈钢筛网。

#### 实施例 4

该实施例旨在叙述制备电解质的另一实施方案。将下述重量百分数的组分混合

组 分	wt%
碳酸亚丙酯	52.472
三甘油二醚	13.099
丙烯酸聚氨酯 <sup>b</sup>	20.379
LiPF <sub>6</sub>	10.720
PEO 成膜剂 <sup>c</sup>	3.340

b( Photomer 6140, 可从 Henkel Corp. , Coating and Chemical Division, Ambler, Pennsylvania, U. S. A. 获得)

c 数均分子量约为 600,000 的聚环氧乙烷成膜剂( 可从 Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A. 得到, 产品名 Polyox WSR-205)

混合过程包括下列步骤:

1. 检测丙烯酸聚氨酯的水份含量。若水份含量低于 100ppm, 就转步骤 2。若高于 100ppm, 先将丙烯酸聚氨酯在室温下(<30℃)溶于碳酸亚丙二酯和三甘油二醚中并用钠化的 4A 分子筛( Grade 514, 8—12Mesh, 得自 Schoofs Inc. , Moraga, California, U. S. A. )干燥溶液, 然后转步骤 4。

2. 用钠化的 4A 分子筛( Grade 514, 8—12Mesh, 得自 Schoofs Inc. , Moraga, California, U. S. A. )干燥碳酸亚丙酯。

3. 在室温(<30℃)下, 将丙烯酸聚氨酯加到步骤 2 制备的溶剂中。在 300rpm 下搅拌树脂直至完全溶解。溶液应为清澈和无色的。

4. 在 300rpm 搅拌下, 干燥聚环氧乙烷成膜剂并通过 25Mesh 市售小孔筛(可从 VWR Scientific, San Francisco, California, U. S. A. 得到, 产品序号 57333—965)过筛, 将该干燥了的和预过筛的聚环氧乙烷成膜剂慢慢加到溶液中。该聚环氧乙烷成膜剂应在 30 分钟内过滤加到由搅拌形成的涡流中心。加入的聚环氧乙烷成膜剂应分散, 且在加入的过程中, 应将温度保持在室温( $<30^{\circ}\text{C}$ )下。

5. 在加完聚环氧乙烷成膜剂后, 再搅拌 30 分钟, 以保证成膜剂基本上被分散。

6. 将该混合物加到至  $68^{\circ}-75^{\circ}\text{C}$ , 搅拌直至成膜剂熔化且溶液变得透明至淡黄色。在这个步骤中, 根据需要将该混合物加热到  $65^{\circ}-68^{\circ}\text{C}$ 。

7. 冷却步骤 6 制得的溶液, 当溶液温度达到  $40^{\circ}\text{C}$  时, 非常缓慢地加入  $\text{LiPF}_6$  盐以保证最高温度不超过  $55^{\circ}\text{C}$ 。

8. 在加完  $\text{LiPF}_6$  盐后, 再搅拌 30 分钟, 脱气, 放置过夜并冷却。

9. 用 100%效率的孔径为  $1-50\mu\text{m}$  的烧结不锈钢筛网过滤该溶液。

在所有时间内, 溶液的温度应用热电偶监测, 热电偶应放在由混合器形成的涡流中。

此后, 用常规刀片将该电解质混合物涂敷在如上制得的阴极片的表面(集电器表面的相反面), 厚度为约  $50\mu\text{m}$ , 但没有聚酯薄膜覆盖。然后使阴极片连续通过电子束装置以使该电解质固化

(Elecfrocurtain, Energy Science Inc., Woburn, Massachusetts, U. S. A.), 电子束装置的设定值为电压约 175kV, 电流约为 1.0mA, 传送速率设定值为 50, 以提供约 1cm/sec 的传送速度, 固化后得到复合体, 其中含有层迭在固体阴极上的一层固体电解质。

#### 实施例 5

本实施例的目的旨在叙述一种变通方法, 它能用于制备含本发明固体电解质的固体电解电池。

按下法制备一个固体电解电池: 首先制成铺展到集电器上的阴极膏, 然后固化得到阴极。将一种电解质溶液置于阴极表面, 并固化以得到固体电解质组合物。将阳极层迭到该固体电解质组合物上, 以制成一个固体电解质电池。这种结构的特别之处在于:

##### A. 集电器

采用的集电器是一片铝箔, 其上具有一层附着于箔表面的助粘剂, 该助粘剂与阴极接触, 以形成一种复合体, 它具有片铝箔、一个阴极和一层介于两者之间的助粘剂。

确切地说, 助粘剂层是用两种方法之一制成的分散的胶体溶液。该实施例中胶体溶液的第一步制备如下:

84.4 wt% 的碳粉 (Shawinigan Black™ — 可从 Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A. 得到)

337.6 wt% 的下述物质: 25 wt% 的聚丙烯酸溶 (据道其平均分子量为 90,000, 从 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin



sin, U. S. A. 可得——含约 84. 4g 聚丙烯酸和 253. 2g 水)

578. 0wt% 的异丙醇

碳粉和异丙醇相混, 用常规高剪切胶体磨混合器(Ebenbach 型胶体磨) 混合, 直至碳均匀地分散且碳颗粒小于 10 微米。此时, 将所述 25wt% 聚丙烯酸溶液加到研磨后的溶液中并混合约 15 分钟。所得混合物泵到涂敷头并用一个 Meyer 棒辊涂到一片铝箔上(约 9 英寸(22. 86cm) 宽、约 0. 0005 英寸(0. 00127cm 厚)。涂敷完毕后, 该溶液/箔与一个聚酯薄膜擦接触(约 0. 002 英寸(0. 005cm) 厚, 约 2 英寸(5. 0cm) 宽, 约 9 英寸(22. 86cm) 长——为整个铂箔的宽度。该擦子可挠折地与箔接触(即擦子仅接触箔), 以重新分布溶液, 从而得到基本上均匀的涂层。由一个常规煤气炉来蒸发溶剂(即水和异丙醇), 得到电导助粘层, 厚约 6 微米或每平方厘米约  $3 \times 10^{-4}$  g。铝箔然后切成约 8 英寸(20. 32cm) 宽, 通过采用常规切割器从每边切去约 0. 5 英寸(1. 27cm) 以除去不均匀边缘而实现的。

为了从该层中进一步除去质子溶剂(Protic Solvent), 再次干燥箔。特别地, 将箔绕卷起来, 用一个铜支持体穿过该卷的空腔。然后将该卷通过支持体悬置于一个保持约 130℃ 的真空炉中过夜。此后, 移出该卷。为避免从大气中吸附水份, 最好将该卷储存在一个干燥器或类似无水环境中, 以便尽量减少大气水份含量, 直至阴极膏已备好供涂敷到该卷上时为止。

该胶体溶液的第二步制备包括, 将 25 磅(11. 34kg) 碳粉

(Shawinigan Black™——可从 Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A. 得到) 与 100 磅(45.35kg) 25wt% 的聚丙烯酸溶液(数均分子量为约 240,000, 可从 BF Goodrich, Cleveland, Ohio, U. S. A. 得到, 品名 Good-Rite K702——含约 25 磅[11.34kg] 聚丙烯酸和 75 磅[34kg] 水) 并与 18.5 磅(8.39kg) 异丙醇混合。在一个 30 加伦的聚乙烯桶中, 用一个齿轮马达混合器(例如 Lightin Labmaster Mixer, 型号 XJ-43, 可从 Cole-Parmer Instruments Co., Niles, Illinois, U. S. A. 获得) 在 720rpm 的转速下、用装在一个单轴上的两片 5 英寸(12.7cm) 直径的 A310-型桨叶搅拌。这能润湿碳且消除任何粉尘问题。得到的混合物重量为 143.5 磅(65.09kg) 并含有一些“团块”。

然后用一个墨水磨进一步混合该混合物, 该磨包括 3 根几乎相互接触的钢辊, 转速分别为 275、300 和 325rpm。该高剪切操作使得足够小的颗粒直接通过这些辊。那些没有通过辊的颗粒在该磨中继续混合, 直至它们足够小而能通过这些辊为止。当完成混合后, 碳粉未被完全分散。研磨计(可从 Paul N. Gardner Co., Pompano Beach, Florida, U. S. A. 得到) 的 Hegman 细度表明, 颗粒为 4—6 $\mu\text{m}$ , 偶尔有 12.5 $\mu\text{m}$  的颗粒。该混合物可存放 1 个月以上而不出现碳沉积出来或重新聚团结块。

当该组合物要用于涂敷集电器时, 再将另外 55.5 磅(25.17kg) 异丙醇混合到该组合物中, 在一个塑料桶中每批用 5 加仑(18.

9251), 其中用一个气动轴或混合器( Dayton Model 42231, 可从 Granger Supply Co., San Jose, California, U. S. A. 获得), 它带一个直径 4 英寸(10.16cm) 的 Jiffy-Mixer 牌叶轮( 如一种牌号为 Catalog No. G-04541-20 的叶轮, 可从 Cole Parmer Instrument Co., Niles, Illinois, U. S. A. 得到)。然后将它用齿轮泵送通过一个 25 $\mu$ m 布过滤器( 如 So-Clean Filter Systems, American Felt and Filter Company, Newburgh, New York, U. S. A. )和如上述涂敷的 Meyer 棒。

#### B. 阴极

阴极是由阴极膏制得的, 而阴极膏又是从阴极粉按如下方式制得的:

##### i. 阴极粉

将 90.44wt%  $V_6O_{13}$  ( 通过在  $N_2$  气流中、450 $^{\circ}C$  下加热偏钒酸铵  $[NH_4VO_3]$  16 小时而制得) 和 9.56wt% 碳( 从 Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A. 获得, 商品名 Shawinigan Black<sup>TM</sup>) 混合, 制得阴极粉。将约 100g 得到的混合物放入一个研磨机中( Attritor Model S-1, 从 Union Process, Akron, Ohio, U. S. A. 购得) 并研磨 30 分钟, 此后, 得到的混合物在约 260 $^{\circ}C$  干燥 21 小时。

##### ii. 阴极膏

混合足够的阴极粉以使最后产品具有 45wt%  $V_6O_{13}$ , 得到一种

阴极膏。

确切地说，将 171.6g 碳酸亚丙酸：三甘油二醚的 4：1(重量比)混合物与 42.9g 聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量约 400, 可从 Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania, U. S. A. 得到, 牌号 SR-344)和约 7.6g 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEOTA)(分子量约 450, 可从 Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania, U. S. A. 得到, 牌号 SR-454)在一个行星式双筒混合器中混合(Ross #2 混合器, 可从 Charles Ross & Sons, Company, Hauppug, New York, U. S. A. 得到)。

用螺旋桨将混合物加入到行星式双筒混合器中, 得到的混合物在 150rpm 下搅拌至均匀, 得到的溶液再通过钠化的 4A 分子筛。然后将溶液返回到装有螺旋桨混合器的行星式双筒混合器中, 并再向溶液中加入 5g 聚环氧乙烷(数均分子量约 600, 000, 可从 Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A. 得到, 品名 Polyox WSR-205)通过一个小孔筛如 25Mesh 小孔筛(可从 VWR Scientific, San Francisco, California, U. S. A. 得到, 产品号 57333-965)加到由螺旋桨形成的溶液旋涡中。

在搅拌下加热该溶液直至溶液温度达到 65℃。此时, 继续搅拌直至溶液完全清亮。移出螺旋桨叶, 再加入如上制成的碳末以及另外 28.71g 末研磨的碳(从 Chevron Chemical Company, San Ramon, California, U. S. A. 得到, 商品名 Shawinigan Black™)。在一个行

星式双筒混合器中以每秒 7.5 个循环的速度再混合所得混合物 30 分钟。在该混合期间,温度慢慢提高至最大值 73℃。此时,转速降至每秒 1 循环,混合物冷却到 40°—48℃(如约 45℃)。制成的阴极膏保持在该温度下直到对集电器涂层前夕。

得到的阴极膏中的组分具有如下近似重量百分比:

$V_6O_{13}$	45%(重量)
碳	10%(重量)
4:1 的碳酸亚丙酯/三甘醇二醚	34%(重量)
聚环氧乙烷	1%(重量)
聚乙二醇二丙烯酸酯	8.5%(重量)
乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	1.5%(重量)

在另一实施方案中,将所需量的所有固体组分直接加入到合并的液体组分中。在此,可以调节混合速度来适应混合材料的量和所用容器的大小,以制备所说的阴极膏。这种调节是本专业的普通技术人员熟知的。

为了提高所说的碳膏在所说的集电器上的涂覆能力,可以将所说膏加热到约 60℃~约 130℃,优选为约 80~90℃,加热所用时间为约 0.1~2 小时,优选为 0.1~1 小时,更优选为 0.2~1 小时。特别优选的结合为在约 80~90℃下将所说的膏加热约 0.33~0.5 小时。

在这种加热步骤期间期间,不需搅拌或混合所说的膏,当然在这一步骤期间也可以进行这种搅拌或混合。但是,唯一的要求是在这

期间加热所说的组合物。在此,待加热的组合物具有一定的体积对表面面积的比率,以使得在所说的加热步骤期间,全部物质被加热。

有关这种加热步骤的进一步详细描述参见 1992 年 10 月 29 日提交的系列号为 07/968,203 号美国专利申请,该申请的全部内容结合在此以供参考。

然后通过约 45°C~约 48°C 下挤压,将上述制备的阴极膏放在上述集电器的粘附层上。然后在所说的膏上放上聚酯薄膜盖片,再用传统的板或辊系统将其扩展到厚度约 90 微米,之后通过将所说的片连续通过一个电子束装置 (Electrocurtain, Energy Science Inc., Woburn, Massachusetts, U. S. A) 使其固化,所说的装置的电压约 175kV, 电流约 1.0mA, 通过速度为约 1cm/秒。固化之后,除去所说的聚酯薄膜盖片,提供了层迭于所述铝集电器上的固体阴极。

### C. 电解质

将 56.51g 的碳酸亚丙酯, 14.13g 的三甘醇二醚和 17.56g 的丙烯酸聚氨酯 (Photomer 6140, available from Henkel corp., Coating and Chemical Division, Ambler, Pennsylvania, U. S. A.), 在室温下混合至均匀。将得到的溶液通过 4A 钠化(Sodiated)分子筛柱以除去水, 然后在室温下混合均匀。

在此,向所说的溶液中加入 2.57g 数均分子量约 600,000 的聚环氧乙烷成膜剂 (available as Polyox WSR-205 from Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A), 然后在磁

性搅拌器搅拌的同时,约120分钟内将其分散。分散之后,将得到的溶液加热到60℃~65℃,同时进行搅拌,直到所说的成膜剂溶解为此。将所说的溶液冷却到45℃~48℃之间,在所说的磁性搅拌器产生的涡流的边缘处放置热电偶来监测溶液温度,然后120分钟内向所说的溶液中加入9.24g的LiPF<sub>6</sub>,同时进行充分混合以保证整个溶液具有基本均匀的温度分布。必要时进行冷却,以保持所说的溶液的温度处于45℃~48℃之间。

在实施方案之一中,通过微型筛,例如,25目微型筛(commercially available as Order No. 57333—965 from VWR Scientific, San Francisco, California, U. S. A. )向所说的溶液中加入所说的聚环氧乙烷成膜剂。

得到的溶液含有下列组分:

组分	量	重量百分比
碳酸亚丙酯	56.51g	56.51
三甘醇二醚	14.13g	14.13
丙烯酸聚氨酯	17.56g	17.56
LiPF <sub>6</sub>	9.24g	9.24
PEO 成膜剂	2.57g	2.57
合计	100g	100

a=重量百分比是以电解质溶液的总重量(100g)为基础的

然后,将这种溶液脱气,以提供电解质溶液,其中几乎没有LiPF<sub>6</sub>

盐分解。

必要时还可将上述制备的溶液过滤以除去所说溶液中的任何固体颗粒和凝胶，所说的溶液含有所说的预聚物、所说的聚环氧烷成膜剂、所说的电解质溶液和  $\text{LiPF}_6$  盐。适当的过滤装置是孔径为 1~50 微米的效率为 100% 的烧结不锈钢筛。

另一方面，所说的电解质溶液可以用下列方式来制备。具体地说，在该实施例中，使用下列重量百分比的组分进行所说的混合工序：

碳酸亚丙酯	52.472%(重量)
三甘醇二醚	13.099%(重量)
丙烯酸聚氨酯 <sup>b</sup>	20.379%(重量)
$\text{LiPF}_6$	10.720%(重量)
PEO 成膜剂 <sup>c</sup>	3.340%(重量)

<sup>b</sup>(购自 Henkel Corp., Coating and Chemical Division, Ambler, Pennsylvania, U. S. A. 的 Photomer 6140)

<sup>c</sup>数均分子量约为 600,000 的聚环氧乙烷成膜剂(商品名为 Polyox WSR-205, 购自 Union Carbide Chemicals and Plastics, Danbury, Connecticut, U. S. A)

所说的混合工序包括以下步骤：

1. 检测所说的丙烯酸聚氨酯的湿度。如果其湿度小于 100ppm 水，就进行第 2 步骤，否则，首先将所说的丙烯酸聚氨酯在室温下



(低于 30℃)溶于所说的碳酸亚丙酯和三甘醇二醚中,然后用钠化的 4A 分子筛 (Grade 514, 8—12 Mesh from Schoofs Inc. , Moraga, California, U. S. A. )干燥所述溶液,再进行步骤 4。

2. 用钠化的 4A 分子筛 (Grade 514, 8—12 Mesh from Schoofs Inc. , Moraga, California, U. S. A. )干燥所说的碳酸亚丙酯。

3. 在室温下(低于 30℃),向在步骤 2 中制备的溶液中加入所说的丙烯酸聚氨酯。以 300rpm 速度搅拌直到所说的树脂完全溶解。得到的溶液应是清澈无色的。

4. 干燥后用市售的 25 目微型筛 (Order No. 57333—965 from VWR Scientific, San Francisco, California, U. S. A. )筛选聚环氧乙烷成膜剂。在以 300rpm 速度搅拌的同时,向所说的溶液中慢慢地加入干燥的预筛选聚环氧乙烷成膜剂。所说的聚环氧乙烷成膜剂 30 分钟内过筛加入到由搅拌装置形成的涡流的中心。所说的聚环氧乙烷成膜剂的加料应是可分散的,并且在加料期间,应将溶液温度保持在室温(低于 30℃)下。

5. 加完所说的聚环氧乙烷成膜剂之后,再搅拌 30 分钟,以保证所说的成膜剂基本被分散。

6. 加热得到的混合物至 68~75℃之间,并搅拌直到所说的成膜剂熔化,所说的溶液从透明变成浅黄色。在此步骤中,必要时将所说的混合物加热到 65~68℃。

7. 冷却步骤 6 中生产的溶液,并在其温度达到 40℃时,缓慢地

加入  $\text{LiPF}_6$  盐,确保溶液的最高温度不超过  $55^\circ\text{C}$ 。

8. 加完  $\text{LiPF}_6$  盐之后,再搅拌 30 分钟,脱气,并放置过液和冷却。

9. 用孔径在  $1\sim 50\mu\text{m}$  之间并且效率(efficiency)为 100%的烧结不锈钢筛过滤所说的溶液。

在这整个期间内,应该用热电偶监测所说溶液的温度,该热电偶应放在由混合器形成的涡流处。

然后用传统的刀片,以约  $50\mu\text{m}$  的厚度将所说的电解质混合物涂覆在如上制备的阴极片表面上(在所说的集电器的相对侧),但没有所说聚酯薄膜覆盖。然后将所说的电解质连续通过电子束装置(Electrocurtain, Energy Science Inc., Woburn, Massachusetts, U. S. A.)进行固化,所说的电子束装置的电压约为  $175\text{kV}$ ,电流约  $1.0\text{mA}$ ,传送速度机构设定为 50,以达到 1 厘米/秒的传递速度。固化后,得到含有层迭于固体阴极上的固体电解质复合体。

#### D. 阴极

所说的阴极包括一片锂箔(约  $76\mu\text{m}$  厚),该锂箔得自 FMC Corporation Lithium Division, Bessemer City, North Carolina, U. S. A.。

#### E. 固体电解电池

通过将所说的锂箔阴极层迭于上述步骤 C 生产的片中电解质表面上以制成包括固体电解电池的片,其中以最小压力完成上述层迭。

在该实施例中用上述方式制备三个电解电池(使用上述第二种形成粘附层的方法和上述第一种形成电解质溶液的方法),除所用的电解质盐不同之外,三种电解电池相同。具体地说,第一电解电池使用  $\text{LiAsF}_6$  盐,第二电解电池使用  $\text{LiPF}_6$  盐和第三电解电池使用  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Li}$  盐,在所说的电解质中这些盐的每一种以相同的摩尔量使用。

在约 $-10^\circ\text{C}$ 到约 $80^\circ\text{C}$ 的整个温度范围内测定这些电解电池的电解质电导率, $\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。所得到的数值越高,表示结果越好。

这种试验测定结果示于表6中,从该结果可以看出,与用  $\text{LiAsF}_6$  作为电解质盐的电解质相比较,在整个试验温度范围内用  $\text{LiPF}_6$  作为电解质盐的电解质具有基本相同的电导率,这两种电解质都具有明显好于用  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Li}$  作为所说盐的电解质的电导率。

另外,在大量的循环过程中试验含有  $\text{LiAsF}_6$  盐和  $\text{LiPF}_6$  盐的电解电池以决定其比容量(毫安·小时/每平方厘米— $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )。这一试验决定了比容量随循环次数降低的速度,因此,提供了这些循环期间电解电池的累积容量的测量手段。具有较高初始容量并且比容量随循环次数增加而降低的速度低的电解电池具有较高的累积容量。

该试验结果示于图7中,其中表明含有  $\text{LiPF}_6$  盐的电解电池与含有  $\text{LiAsF}_6$  盐的电解电池相比较而具有的较高初始容量和随循环次数增加比容量较低的低速度,由此证明了用本发明的盐可制成具

有高累积容量的电解电池。

另外,经过许多循环以试验溶剂含有不同比例的三甘醇二醚和有机碳酸酯的电解电池,从而决定其比容量。这些电解电池的组成和制造,除另有说明而外,是根据本发明公开的内容确定的。在每一种情况下,所说的阴极含有同于电解质的相同溶剂。在每一种情况下,电解电池含有  $\text{LiAsF}_6$  盐。在每一种情况下,所说的碳酸酯为碳酸亚丙酯,并且在每一种情况下,试验电解电池面积为  $24\text{cm}^2$ 。在 5 个试验电解电池中,碳酸酯对三甘醇二醚的重量比为  $1.5:1$ ,初始比容量大于  $2.5\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,20 次以上的循环后这些电解电池仍保持有大于  $2.5\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$  的比容量。在 5 个试验电解电池中,有机碳酸酯对三甘醇二醚的重量比为  $9:1$ ,所说的初始比容量大于  $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ ,60 次以上的循环后这些电解电池仍保持大于  $1.45\text{mAh}/\text{cm}^2$  的比容量。但是,在 5 个试验电解电池中,有机碳酸酯对三甘醇二醚的重量比为  $19:1$ ,所说的初始比容量大于  $1.75\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,但经过 20 次循环后大部分电解电池都失去了三分之一的比容量。综上所述,观察到有机碳酸酯对三甘醇二醚的重量比  $\leq 10:1$  的电解电池经 20 次以上的循环后仍保持令人满意的比容量。

通过上述方法,其它的式 I 三甘醇二醚可以用于代替上述实施例中使用的  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 。这些其它的化合物包括式 I 化合物,其中 R 和/或  $\text{R}_2$  为

烷基,例如乙基、正丙基、异丙基、正丁基和正己基等;

苯基或由 1~3 个取代基取代的苯基；所说的取代基如  $C_1 \sim C_4$  烷基(2, 4-二甲基苯基、4-乙基苯基、4-正丁基苯基和 2,4,6-三乙基苯基等)； $C_1 \sim C_4$  烷氧基(4-乙氧基苯基、4-正丁氧基苯基等)和

$C_7 \sim C_{12}$  烷基如  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  和  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  等等。

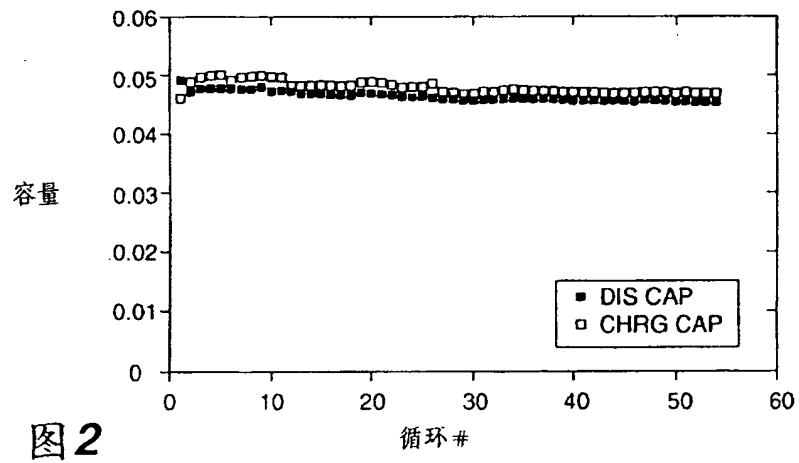
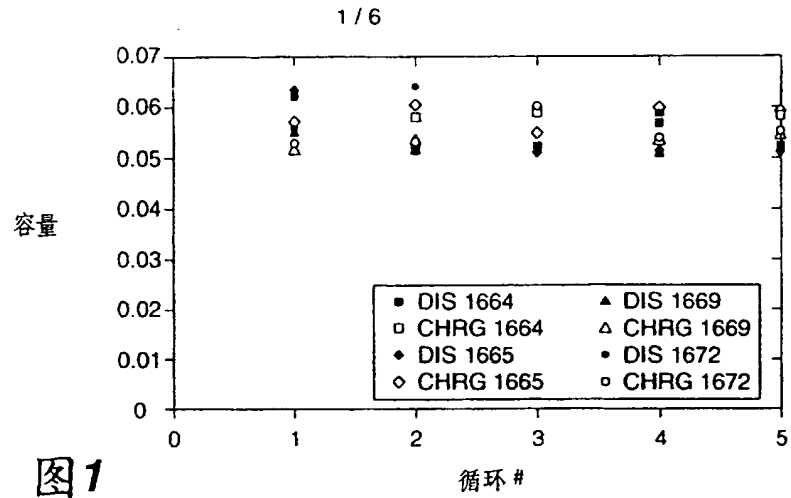
也可以使用这些化合物的混合物。

同样，其它的脂族或脂环族碳酸酯也可以用来代替上述实施例中使用的碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。这些其它的脂族或脂环族碳酸酯例子包括碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二正丙酯；4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮；4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮；4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮；4-甲基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮；4,5-二乙基-1,3-二氧戊环-2-酮；4,4-二乙基-1,3-二氧戊环-2-酮；1,3-二噁烷-2-酮；4,4-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮；5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮；5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮；4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮；5,5-二乙基-1,3-二噁烷-2-酮；4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮；4,4,6-三甲基-1,3-二噁烷-2-酮和螺[1,3-氧杂-2-环己酮-5',5'-1',3'-氧杂-2'-环己酮]等等。

虽然本发明用各种优选实施方案进行了描述，但本专业的普通技术人员仍可不离开本发明的构思而进行各种改进，省略和变换。在此所公开的对主题内容的描述是用来说明本发明的，并不限制本

发明的范围。

# 说明书附图



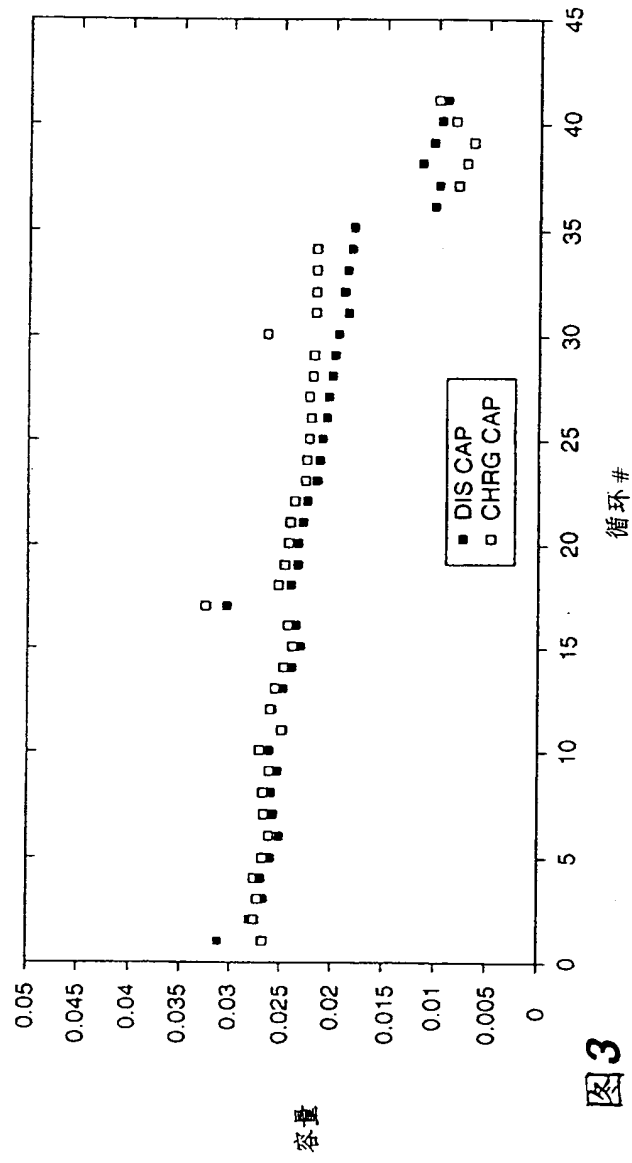


图 3



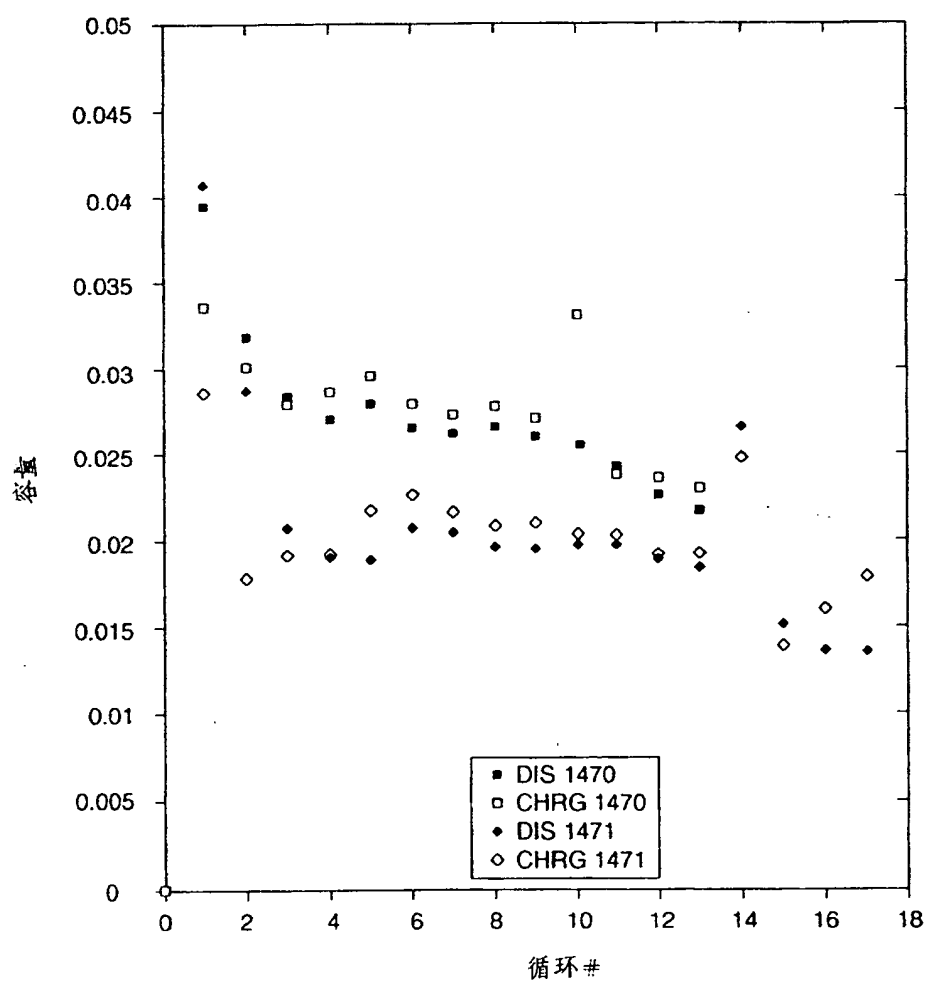


图4

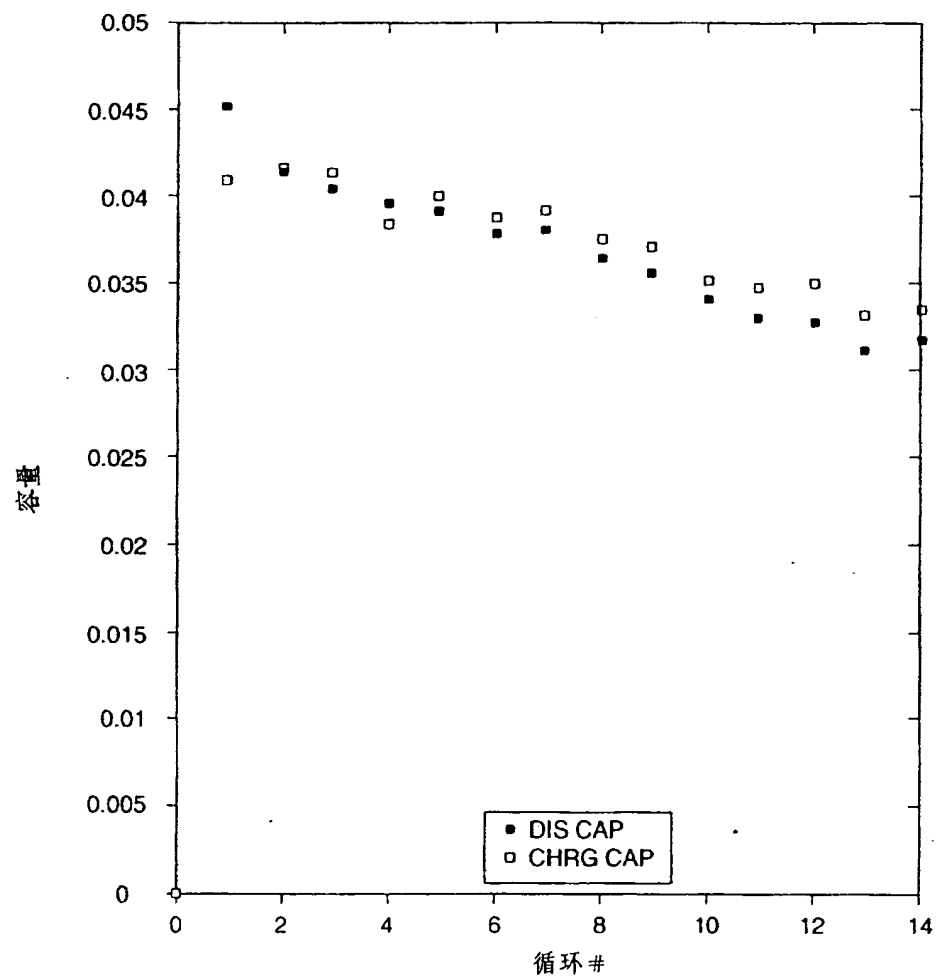


图5

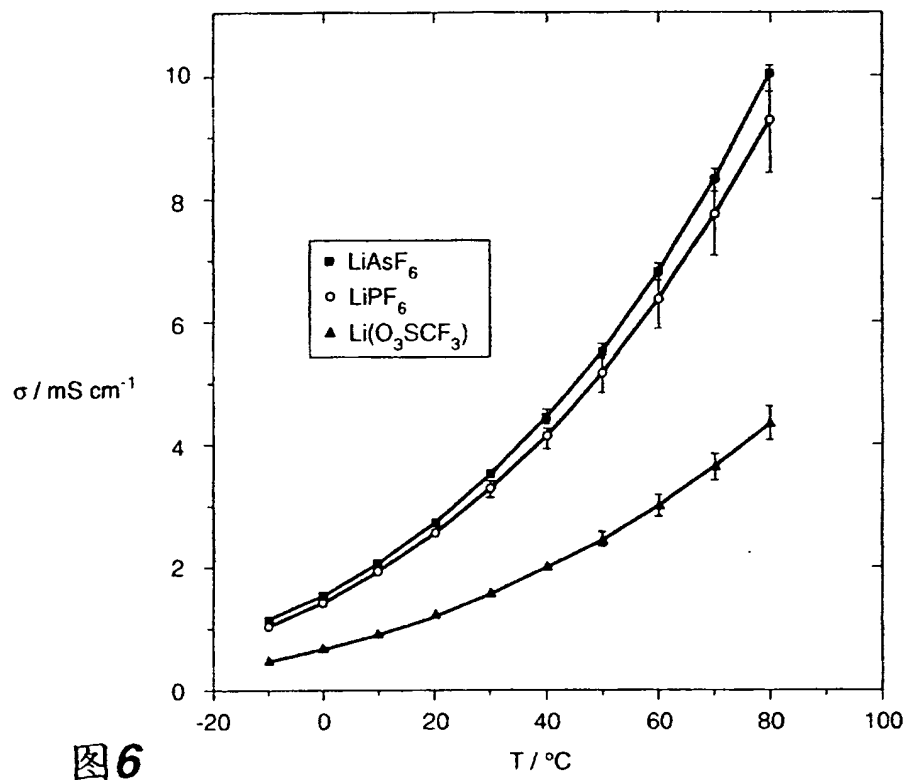


图6

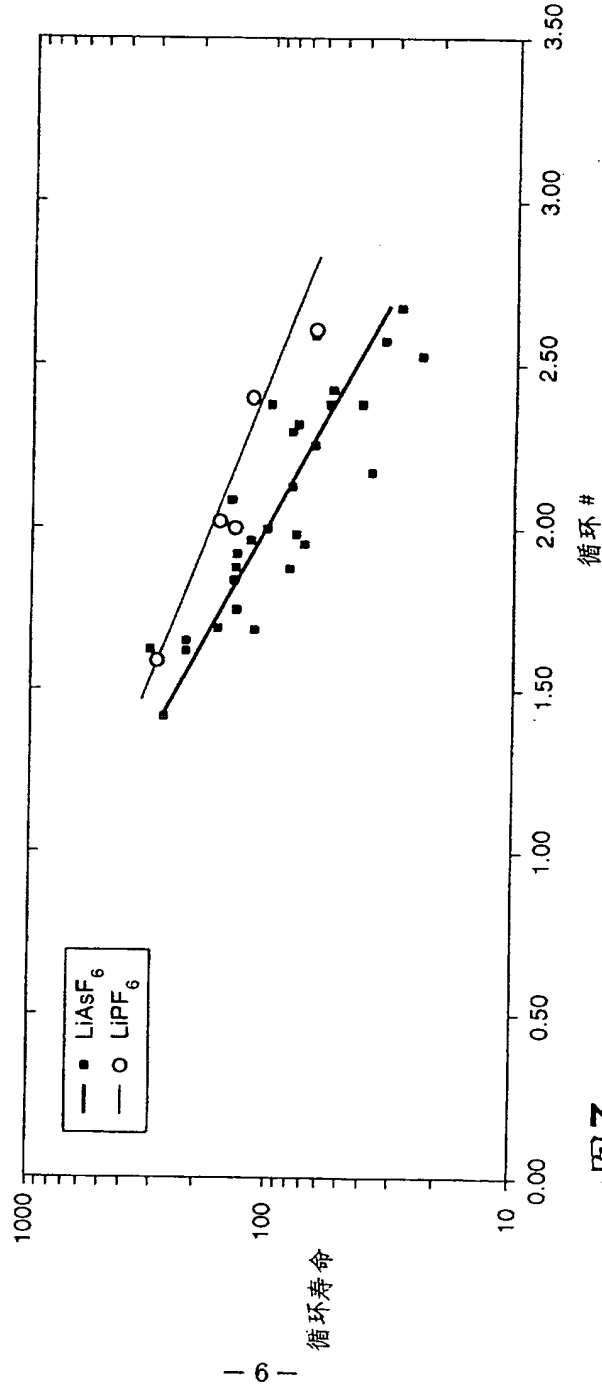


图7